

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-075521

(43)Date of publication of application : 14.03.2000

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 10-259138

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 31.08.1998

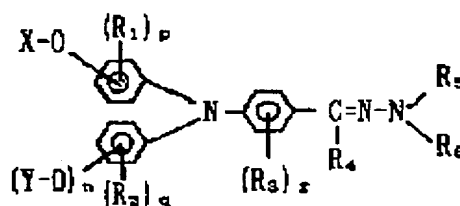
(72)Inventor : NAKADA KOICHI
TANAKA MASATO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR, AND PROCESS CARTRIDGE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a photoreceptor having sufficiently high sensitivity at a long wavelength region, which is capable of stably maintaining the potential at the time of repeated use, exhibits stable image characteristics independently of the temp. and the moisture in operating circumstances and hardly forms a transfer memory even when it is used in a reversal development system, by incorporating a specific compound as an electron-transporting material into a photosensitive layer.

SOLUTION: The photosensitive layer contains, as an electric charge generating material, one selected from chlorogallium-phthalocyanine compounds and hydroxygallium-phthalocyanine compounds and, as a charge-transporting layer, a compound of the formula, wherein X and Y are each a group of the formula $-Z-Ar$; n is 0 or 1; R1-R3 are each a halogen atom, an alkoxy group which may have substituents or the like; (p) and (r) are each an integer of 0-4; (q) is an integer of 0-5; R4 is H or an alkyl group which may have substituents; R5, R6 are each an alkyl group which may have substituents; Z is an alkylene group which may have substituents; Ar is an aryl group which may have substituents.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



6 2 0 0 0 0 1 7 0 0 0 0 0 7 5 5 2 1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-75521

(P2000-75521A)

(43) 公開日 平成12年3月14日 (2000.3.14)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 7 0

3 2 2

F I

G 0 3 G 5/06

テマコード* (参考)

3 7 0

2 H 0 6 8

3 2 2

審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願平10-259138

(22) 出願日 平成10年8月31日 (1998.8.31)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 中田 浩一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72) 発明者 田中 正人

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74) 代理人 100081134

弁理士 狩野 有

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA37 BA22 BA39

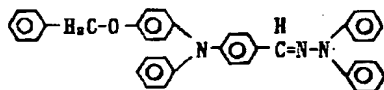
FA13 FA14

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体、該電子写真感光体を有するプロセスカートリッジ及び電子写真装置

(57) 【要約】

【課題】長波長領域において十分な高感度を有する、繰り返し使用時の電位が安定に維持され、かつ温度や湿度の使用環境によらず安定した画像特性を示す、反転現象系でも転写メモリーが生じにくい、耐光性があり、フォトメモリーが生じにくい電子写真感光体を提供することである。

【解決手段】導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物またはヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物を含有し、かつ電荷輸送物質として下記構造式の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。



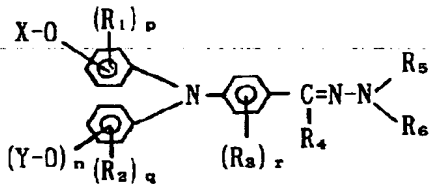
1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に感光層を設けてなる電子写真感光体において、該感光層が電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも 1 種を含有し、かつ電荷輸送物質として下記一般式 (1) で示される化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする電子写真感光体。

一般式 (1)

【化 1】



式中、X 及び Y は一般式 (2) または一般式 (3) で示される基を表し、

一般式 (2) $-Z-Ar$

一般式 (3) $-C=O$



n は 0 または 1 の整数を表す。R₁、R₂ 及び R₃ はハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基あるいは置換アミノ基を表し、p 及び r は 0 ~ 4 の整数を表す。q は n = 0 のとき 0 ~ 5 の整数を表し、n = 1 のとき 0 ~ 4 の整数を表す。R₄ は水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複素環基を表し、R₅ 及び R₆ は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複素環基を表し、R₅ 及び R₆ は同一でも異なってもよく、直接もしくは結合基を介して環を形成してもよい。Z は置換基を有してもよいアルキレン基を表し、Ar は置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複素環基を示す。R₇ は置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアリール基あるいは置換基を有してもよい複素環基を表す。

【請求項 2】 前記一般式 (1) で示される化合物において、一般式中の n が 0 である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 3】 前記一般式 (1) で示される化合物において、一般式中の n が 0 であり、かつ X-O- が 4 一位 (n 原子の結合位置から見てパラ位) である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記クロロガリウムフタロシアニン化合物が、Cu Kα の X 線回折におけるブラッグ角 2θ ±

2

0. 2° が 7. 4°、16. 6°、25. 5° 及び 28. 2° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記クロロガリウムフタロシアニン化合物が、Cu Kα の X 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0. 2° が 8. 7° ~ 9. 2°、17. 5°、24. 0°、27. 4° 及び 28. 7° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu Kα の X 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0. 2° が 6. 8° 及び 26. 2° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu Kα の X 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0. 2° が 7. 4° 及び 28. 2° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu Kα の X 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0. 2° が 7. 5°、16. 3°、24. 9° 及び 26. 4° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 前記ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、Cu Kα の X 線回折におけるブラッグ角 2θ ± 0. 2° が 6. 9°、13. 3°、16. 5° 及び 26. 7° に強いピークを有する結晶型である請求項 1 記載の電子写真感光体。

【請求項 10】 請求項 1 記載の電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段からなる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 11】 請求項 1 記載の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真感光体並びに該電子写真感光体を備えたプロセスカートリッジ及び電子写真装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は米国特許第 2297691 号明細書に示されるように画像露光の間に受けた照射量に応じて電気抵抗が変化しかつ暗所では絶縁性の物質をコーティングした支持体よりなる光導電材料を用いる。この光導電材料を用いた電子写真感光体に要求される基本的な特性としては (1) 暗所で適当な電位に帯電できること、(2) 暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3) 光照射によって速やかに電荷を逸散せしめること等が挙げられる。

【0003】 従来より、電子写真感光体としてはセレ

ン、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられてきた。しかし、これ等は前記(1)～(3)の条件は満足するが熱安定性、耐湿性、耐久性、生産性等において必ずしも満足しうるものではない。例えば、セレンは結晶化すると感光体としての特性が劣化してしまう。また硫化カドミウムは耐湿性や耐久性、酸化亜鉛では平滑性、硬度や耐摩耗性に問題がある。更に無機感光体の多くは感光波長が限定されている。れている。例えば、セレンでの感光波長領域は青色領域であり、赤色領域には殆ど感度を有しない。

【0004】そこで、感光性を長波長領域に広げるために種々の方法が考案されているが、感光波長領域の選択には制約が多い。酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムを感光体として用いる場合にもそれ自体の感光波長領域は狭く、種々の増感剤の添加が必要である。これ等の無機感光体の持つ欠点を克服する目的で、近年、様々な有機光導電性化合物を主成分とする電子写真感光体の開発が盛んに行われている。例えば、米国特許第3837851号明細書にはトリアリルピラゾリンを含有する電荷輸送層を有する感光体、米国特許第3871882号明細書にはペリレン顔料の誘導体からなる電荷発生層と3-プロピレンとホルムアルデヒドの縮合体からなる電荷輸送層とからなる感光体等が既に公知である。

【0005】有機化合物を用いた電子写真感光体は電荷を発生する電荷発生物質とそれを輸送する電荷輸送物質とに分類した機能分離型電子写真感光体が可能であるが、このような機能分離型感光体は、電荷発生物質と電荷輸送物質の各々の材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作成できるという利点を有している。電荷発生物質としてビスアゾ顔料またはトリスアゾ顔料を用いた感光体として特開昭59-33445号公報、特開昭56-46237号公報及び特開昭60-111249号公報等が既に公知である。

【0006】更に、有機光導電性化合物を用いた感光体は、その化合物によって電子写真感光体の感光波長を自由に選択することが可能である。例えば、アゾ系の有機顔料に関して言えば特開昭61-272754号公報及び特開昭56-167759号公報に示された物質は可視光領域で高感度を示すものが開示されており、また特開昭57-195767号公報及び特開昭61-228453号公報に示された物質は赤外領域にまで感度を有しているものもある。

【0007】これ等の材料のうち赤外領域に感度を有する材料は近年進歩の著しいレーザービームプリンター(以下LBPと略す)等に使用されてその需要頻度は高くなっている。

【0008】アゾ顔料とは別に、従来より赤外領域に感度を有するものとして特開昭50-38543号公報に示されるような銅フタロシアニン等のフタロシアニン化

合物が注目されていたが、特に近年赤外領域に高感度を有する材料として特開昭61-21705号公報、特開昭61-239248号公報、特開昭64-17066号公報及び特開平3-128973号公報等に示されるオキシチタニウムフタロシアニン化合物等が注目を集めている。

【0009】更に、本発明の電子写真感光体に用いられるクロロガリウムフタロシアニン化合物の先行技術としては、特開平1-221459号公報、特開平5-98181号公報、特開平5-194523号公報、特開平5-247361号公報、特開平6-73303号公報、特開平7-53891号公報及び特開平7-207171号公報等に開示されている。

【0010】また、本発明の電子写真感光体に用いられるヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物の先行技術としては特開平5-236007号公報、特開平5-279591号公報、特開平6-93203号公報、特開平6-279698号公報及び特開平7-53892号公報等の開示されている。

【0011】また、機能分離型感光体のもう一方の構成要素である電荷輸送物質に関しては、例えば特公昭52-4188号公報のピラゾリン化合物、特公昭55-42380号公報、特開昭54-150128号公報及び特開昭57-101844号公報のヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号公報及び特開昭61-123955号公報のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151955号公報及び特開昭58-198043号公報のスチルベン化合物等が知られている。

【0012】これ等電荷発生物質と電荷輸送物質の組み合わせの例として、特開平5-55860号公報に示されるオキシチタニウムフタロシアニンと特定の構造を有するヒドラゾン系化合物の組み合わせ、特開平6-324502号公報に示されるヒドロキシガリウムフタロシアニンと特定の構造を有するトリアリールアミン系化合物の組み合わせ等がある。

【0013】このように特定の構造を有する電荷発生物質と特定の構造を有する電荷輸送物質を組み合わせることにより改善された特性を有する感光体も供給されているが、必ずしも赤外領域に高い感度を有するとは言えず、繰り返し使用時の電位安定性が悪かったり、帯電能が悪かったり、使用環境の変化による画像劣化が見られる。

【0014】また、LBP等の用途のためにデジタル化に対応した反転現像系を採用する装置の場合、一次帯電と転写が逆極性であり、転写の有無により帯電性が異なる、いわゆる転写メモリーが生じ、画像上に濃度むらとして非常に現れやすくなっている。

【0015】また、高感度化された電子写真感光体においては、外部からのもれ光等により明部と暗部の帯電性が異なる、いわゆるフォトメモリーが発生し、これも画

- (1) 長波長領域において十分な高感度を有する、
- (2) 繰り返し使用時の電位が安定に維持される、

$$\begin{array}{c} \text{X-O} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{(R}_1\text{)}_p \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{(R}_3\text{)}_r \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C=N-N} \end{array} \begin{array}{c} \text{R}_5 \\ \diagup \\ \text{C=N-N} \\ \diagdown \\ \text{R}_6 \end{array}$$
$$R_2$$

【００２４】また、本発明は前記本発明の電子写真感光体、及び帯電手段、現像手段及びクリーニング手段から

なる群より選ばれる少なくとも一つの手段を一体に支持し、電子写真装置本体に着脱自在であることを特徴とするプロセスカートリッジから構成される。

【0025】また、本発明は、前記本発明の電子写真感光体、帯電手段、像露光手段、現像手段及び転写手段を有することを特徴とする電子写真装置から構成される。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体は、感光層中に電荷発生物質としてクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物から選択された少なくとも1種を含有する。これ等ガリウムフタロシアニン系化合物の中でも以下に示すようないくつかの結晶型を有するものが本発明のより好ましい特性を発揮する。

【0027】クロロガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0028】クロロガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0029】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.8° 及び 26.2° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0030】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0031】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0032】ヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物が、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型の顔料より構成される。

【0033】本発明の電子写真感光体は、電荷輸送物質として前記一般式(1)で示される特定のアリールアミンヒドラゾン系化合物を含有する。前記一般式(1)において、X及びYは前記一般式(2)または一般式(3)で示される基であり、特に一般式(2)で示される基が好ましい。

【0034】また、一般式(1)において、nは0または1の整数であり、n=0であることがより好ましい。更に、一般式(1)において、n=0であり、かつ、X-O-の置換位置が4-位(n原子の置換位置から見てパラ位)であることが更に好ましい。

【0035】一般式(1)中、R₁、R₂及びR₃は、それぞれ塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ジメチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジビリジルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記アミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等の置換アミノ基であり、これ等は互いに同一でも異なってもよく、特に、水素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基が好ましい。

【0036】上記アルキル基、アルコキシ基、アリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては、水酸基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジビリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が挙げられる。

【0037】p及びrは0～4の整数であり、qは、n=0のとき0～5の整数であり、n=1のとき0～4の整数である。

【0038】R₄は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニル基、フリル基、カリバゾリル基等の複素環基である。これ等のアルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミ

ノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が挙げられる。

【0039】 R_5 及び R_6 は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニル基、フリル基、カリバゾリル基等の複素環基である。これ等のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が挙げられる。特に R_5 と R_6 のうち、少なくとも 1 つが置換基を有していてもよいアリール基であることが好ましい。また、 R_5 と R_6 とは直接もしくは結合基を介して連結していてもよい。結合基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等のアルキレン基、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-N-$ 等のヘテロ原子が挙げられ、特に $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ が好ましく、更には $-S-$ が好ましい。

【0040】 Z は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基であり、特にメチレン基が好ましい。これ等のアルキレン基は置換基を有していてもよく、置換基としては、メチル基、エチル基等の低級アルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の低級アルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0041】 A_1 は、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニル基、フリル基、カルバゾリル基等の複素環基であり、特にフェニル基が好ましい。これ等のアリール基及び複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル

基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が挙げられる。

【0042】 R_7 は、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等のアリール基、ピロリル基、チエニル基、フリル基、カリバゾリル基等の複素環基であり、特にアルキル基が好ましい。これ等のアルキル基、アラルキル基、アリール基、複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、ナフチルメチル基、フェネチル基等のアラルキル基、フェノキシ基、トリロキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールオキシ基、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基、スチリル基、ナフチルビニル基等のアリールビニル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジナフチルアミノ基等のジアリールアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、ジピリジルアミノ基、ジチエニルアミノ基等のジ複素環アミノ基、ジアリルアミノ基、更には上記のアミノ基の置換基を組み合わせた二置換アミノ基等が挙げられる。

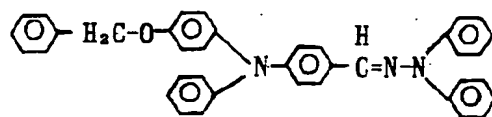
【0043】本発明における効果は上記の電荷発生物質と電荷輸送物質を組み合わせるにだけ、選択的に優れた効果を発現するものである。

【0044】次に一般式 (1) で示される化合物の具体例を表 1 ~ 11 に挙げる。ただし、これ等の具体例に限られるものではない。

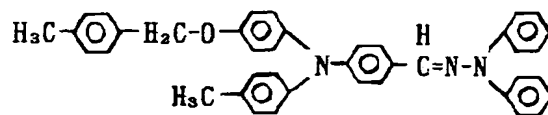
【0045】

【表 1】

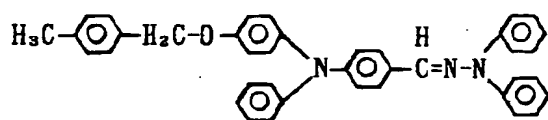
化合物例 1



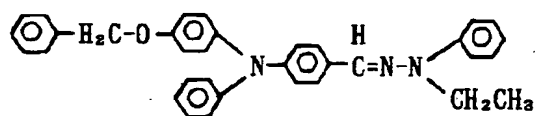
化合物例 2



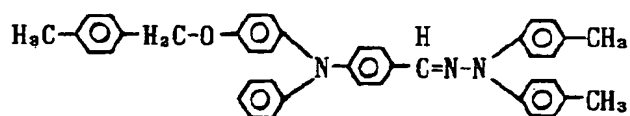
化合物例 3



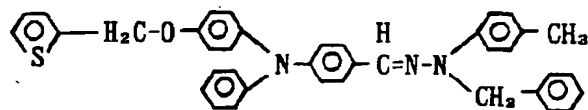
化合物例 4



化合物例 5

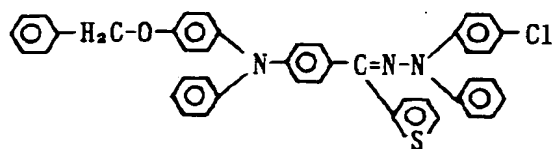


化合物例 6

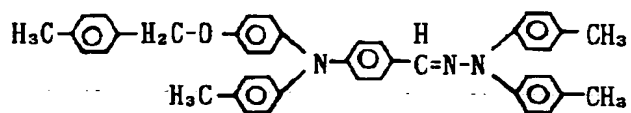


【表 2】

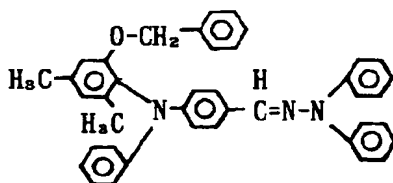
化合物例 7



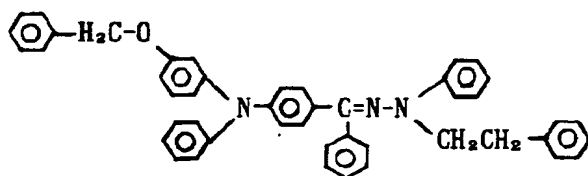
化合物例 8



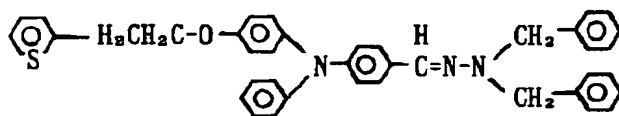
化合物例 9



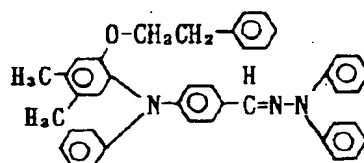
化合物例 10



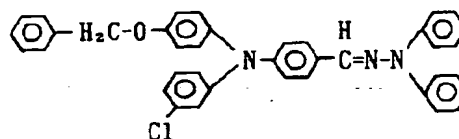
化合物例 11



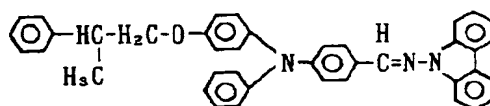
化合物例 1 2



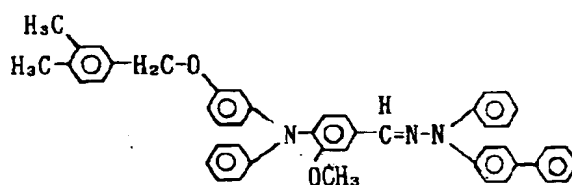
化合物例 1 3



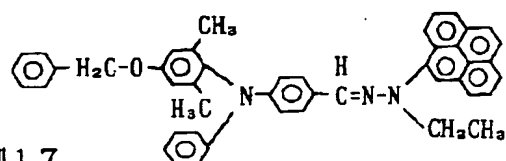
化合物例 1 4



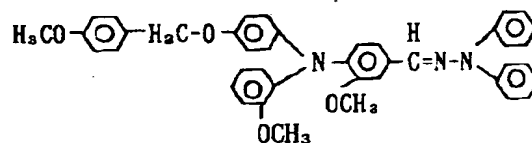
化合物例 1 5



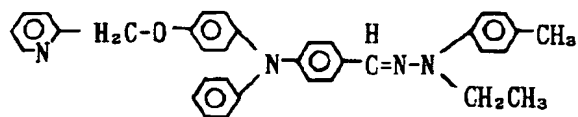
化合物例 1 6



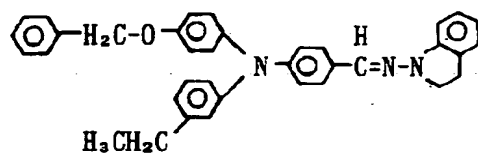
化合物例 1 7



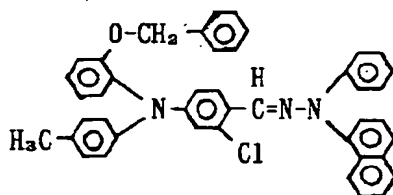
化合物例 18



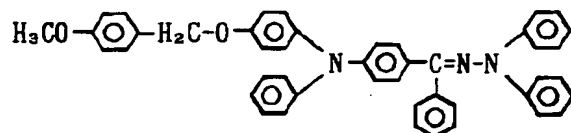
化合物例 19



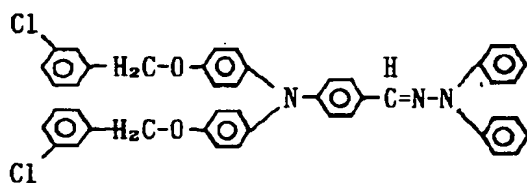
化合物例 20



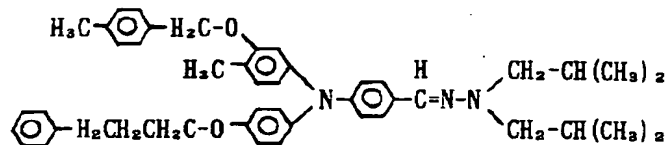
化合物例 21



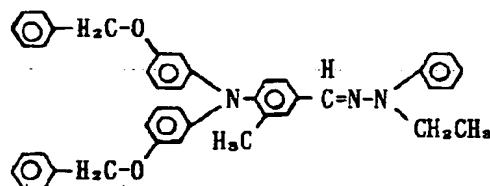
化合物例 22



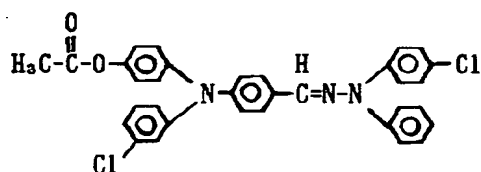
化合物例 23



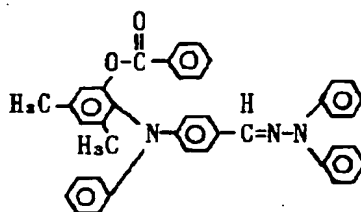
化合物例 24



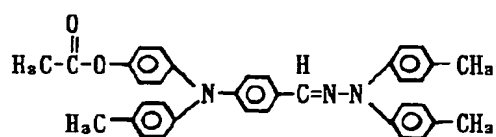
化合物例 25



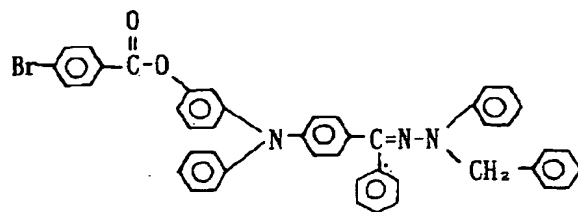
化合物例 26



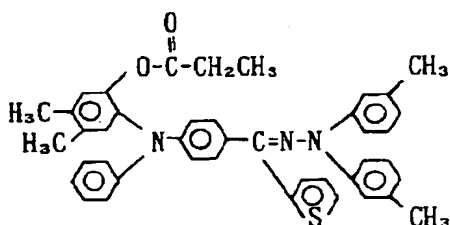
化合物例 27



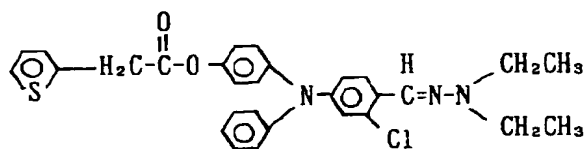
化合物例 28



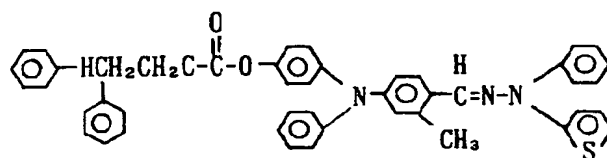
化合物例 29



化合物例 30

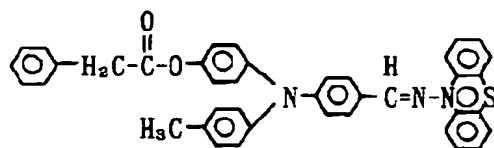


化合物例 31

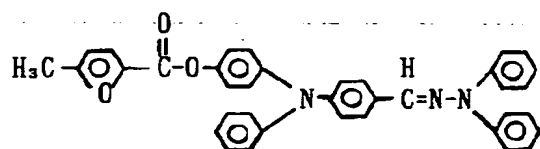


【表 7】

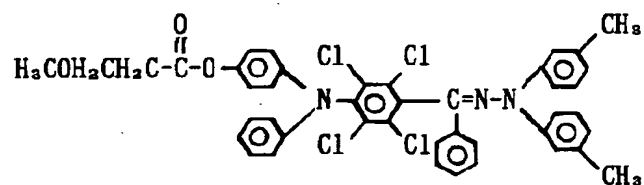
化合物例 3 2



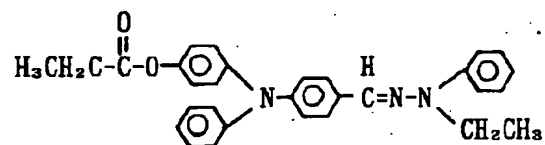
化合物例 3 3



化合物例 3 4

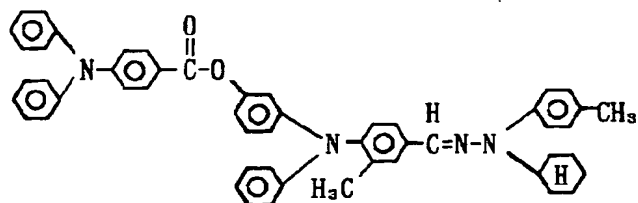


化合物例 3 5

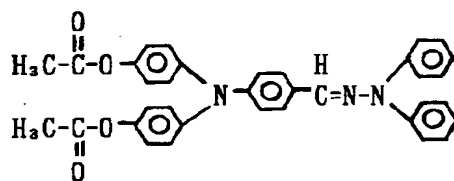


【表 8】

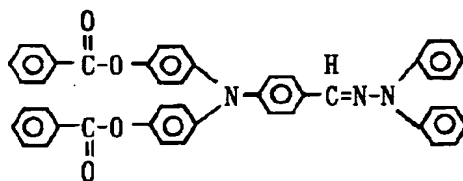
化合物例36



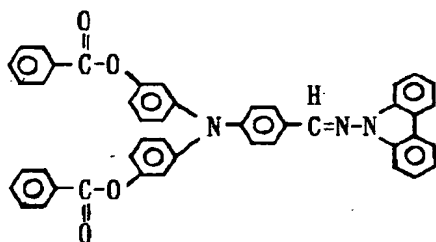
化合物例37



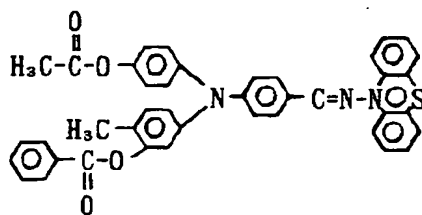
化合物例38



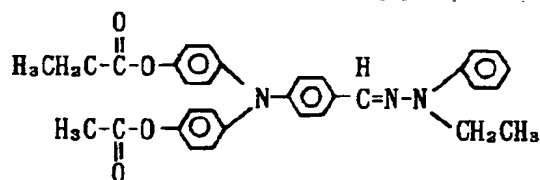
化合物例39



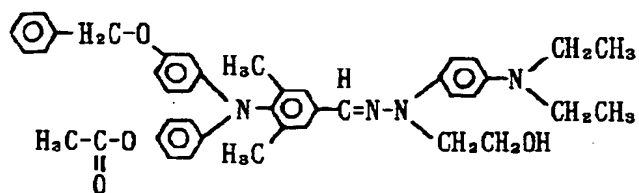
化合物例 40



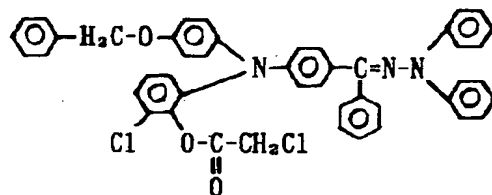
化合物例 41



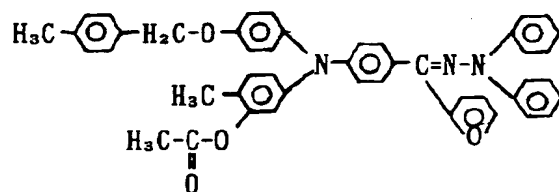
化合物例 42



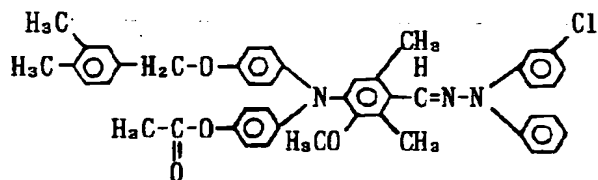
化合物例 43



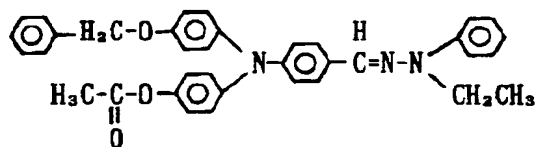
化合物例 4 4



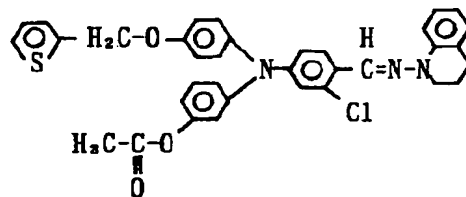
化合物例 4 5



化合物例 4 6

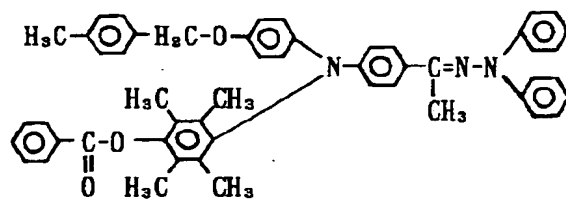


化合物例 4 7



【表 1 1】

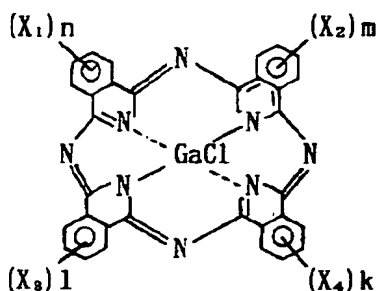
化合物例 4 8



【0046】本発明において用いられるクロロガリウム
フタロシアニンの構造を下記一般式(4)として示す。

【化 3】

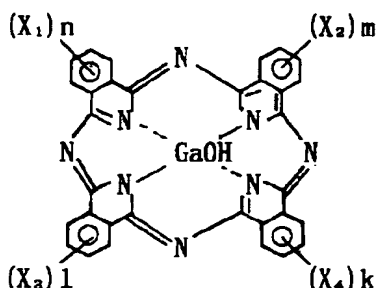
31



式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は Cl または Br を表わし、 n 、 m 、 l 及び k は 0～4 の整数である。

【0047】また、本発明において用いられるヒドロキシガリウムフタロシアニンの構造を下記一般式(5)として示す。

【化4】



式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 及び X_4 は Cl または Br を表わし、 n 、 m 、 l 及び k は 0～4 の整数である。

【0048】次に、本発明において用いられる電荷発生物質と電荷輸送物質の製造例を示す。ただしこれ等の例に限定されるものではない。

【0049】クロロガリウムフタロシアニンの製造製造例1

o-フタロニトリル72.6g、三塩化ガリウム25g、 α -クロロナフタレン375mlを窒素雰囲気下200℃で4時間反応させた。反応後、析出した生成物を130℃まで冷却してろ過した。得られた生成物をN,N-ジメチルホルムアミドを用いて130℃で1時間分散洗浄し、ろ過する。メタノールでろ過器上洗浄した後、減圧下で乾燥してクロロガリウムフタロシアニン39.8gを得た。収率45%。得られたクロロガリウムフタロシアニンの元素分析の結果を示す。この結晶の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に、粉末X線回折図を図2に示す。

元素分析

	計算値	実測値
C	62.22%	61.88%
H	2.61%	2.57%
N	18.14%	18.04%
Cl	5.74%	6.30%

【0050】製造例2

次に、製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニ

32

ン30gを10mmφのメノウボール100gと20mmφのメノウボール200gと共にボールミルで24時間乾式ミリング処理を行った。次に、乾式ミリング処理後の結晶7gとベンジルアルコール280gを1mmφのガラスビーズ420gと共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で20時間行った。この分散液から顔料をろ別し、メタノールで洗浄して減圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型のクロロガリウムフタロシアニン6.3gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図3に示す。

【0051】製造例3

製造例2と同様に乾式ミリングを施したクロロガリウムフタロシアニンの結晶7gとメタノール280gを1mmφのガラスビーズ420部と共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で20時間行った。この分散液から顔料をろ別して減圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有する結晶型のクロロガリウムフタロシアニン6.8gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図4に示す。

【0052】ヒドロキシガリウムフタロシアニンの製造製造例4

製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン35gを0℃に冷却した濃硫酸1050gに徐々に加えて溶解させ、0℃下で30分間攪拌する。次いで氷水5250g中に攪拌しながらゆっくり滴下し再沈させた。再沈後ろ過し、得られた粉末をイオン交換水2500g中で分散洗浄し、再びろ過する。更に、得られた粉末を2%アンモニア水2500g中で分散洗浄して、更にイオン交換水で十分洗浄して得られた個体を減圧下で乾燥する。低結晶性のヒドロキシガリウムフタロシアニンを33.9g得た。収率97%。得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンの元素分析値を示す。この結晶の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図5に、粉末X線回折図を図6に示す。

元素分析

	計算値	実測値
C	64.14%	63.51%
H	2.86%	2.34%
N	18.70%	18.22%
Cl	—	0.62%

【0053】製造例5

次に、製造例4において得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7gとN,N-ジメチルホルムアミド210gを1mmφのガラスビーズ300gと共にサンドミルでミリング処理を室温(22℃)下で5時間行った。この分散液より顔料をろ別し、メタノールで洗浄して減

33

圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニン6.4gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図7に示す。

【0054】製造例6

次に、製造例4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7gとメタノール210gを1mm ϕ のガラスビーズ300gと共にサンドミルでミリング処理を室温

(22°C)下で5時間行った。この分散液から顔料をろ別して減圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有する結晶型のヒドロキシガリウムフタロシアニン6.1gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図8に示す。

【0055】製造例7

次に、製造例4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニン7gとクロロホルム210gを1mm ϕ のガラスビーズ300gと共にサンドミルでミリング処理を室温

(22°C)下で5時間行った。この分散液から顔料をろ別して減圧下で乾燥することにより、CuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶形のヒドロキシガリウムフタロシアニン6.6gを得た。この結晶の粉末X線回折図を図9に示す。

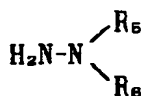
【0056】本発明において用いるクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物は上記のようにして製造することができるが、これ等の製造例に限定されるものではない。

【0057】例示ヒドラゾン系化合物3の製造
製造例8

一般式(1)で示されるヒドラゾン系化合物は、下記一般式(6)で示されるヒドラジン誘導体

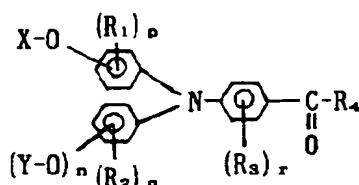
一般式(6)

【化5】



式中、 R_5 及び R_6 は前記と同義と一般式(7)で示されるトリフェニルアミン誘導体一般式(7)

【化6】



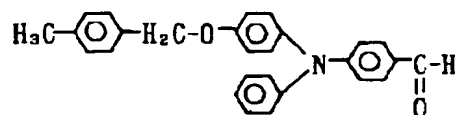
式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 X 、 Y 、 n 、 p 、 q 及び r は前記と同義を用いて合成することができる。

【0058】300ml三ッロフラスコにエタノール5

34

0ml、酢酸50ml、1、1-ジフェニルヒドラジン(一般式(6)で R_5 及び R_6 がフェニル基で示される化合物)3.21g(0.0174mol)及び下記構造式の化合物6.85g(0.0174mol)

【化7】



を加え室温で1時間反応し、水に注加した。次に、得られた固形分をろ過し、水洗を繰り返し固形分をろ別乾燥した。次に、メチルエチルケトン/エタノールより再結晶し黄色の結晶を3.21g得た。収率33%。

元素分析

	計算値	実測値
C	83.69%	83.61%
H	5.94%	5.83%
N	7.51%	7.46%

【0059】本発明において用いられる他のヒドラゾン系化合物も同様にして製造することができる。ただし、これ等の製造例に限定されるものではない。

【0060】本発明の電子写真感光体の代表的な層構成としては、電荷発生物質と電荷輸送物質を同一の層に含有する形態、電荷発生物質を含有する電荷発生層と電荷輸送物質を含有する電荷輸送層を積層する形態がある。更に、導電性支持体、電荷発生層及び電荷輸送層をこの順に積層する形態と導電性支持体、電荷輸送層及び電荷発生層をこの順に積層する形態がある。

【0061】本発明の電子写真感光体において、電荷発生層は、十分な吸光度を得るためにできる限り多くの電荷発生物質を含有し、かつ、発生した電荷キャリアの飛程を短くするために薄膜層、5 μm 以下、好ましくは0.01~1 μm の薄膜層とすることが望ましい。

【0062】電荷発生層は電荷発生物質を適当なバインダーに分散させ、これを導電性支持体上に塗工することにより形成できる。

【0063】塗工によって形成する際に用いるバインダーとしては、広範な絶縁性樹脂から選択でき、また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンやポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択できる。好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリアリレート(ビスフェノールと芳香族ジカルボン酸の重縮合体)、ポリカーボネート、ポリエステル、フェノキシ樹脂、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、ポリアクリルアミド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。電荷発生層中に含有される樹脂は80重量%以下、好ましくは40重量%以下が適している。

【0064】これ等の樹脂を溶解する溶剤は、樹脂の種

35

類によって異なり、また電荷輸送層や下引き層を溶解しない種類から選択することが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエチレン、四塩化炭素、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素あるいはベンゼン、トルエン、キシレン、リグロイン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族化合物等が用いられる。

【0065】塗布方法としては、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピンナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、カーテンコーティング法等の方法が採用できる。乾燥は、室温における指触乾燥後、加熱乾燥する方法が好ましい。加熱乾燥は30～200℃の範囲で5分間～2時間の範囲で静止または送風下で行う。

【0066】電荷輸送層は、電荷発生層と電気的に接続されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを受け取ると共に、これ等の電荷キャリアを表面まで輸送する機能を有している。この際、電荷輸送層は電荷発生層の上に積層されていてもよく、また、その下に積層されていてもよい。電荷輸送層は一般式(1)で示される特定の構造を有するアリアルアミンヒドラゾン系化合物を適当なバインダーと共に溶解し、これを塗布して形成できる。

【0067】バインダーとしては、例えば、アクリル樹脂、ポリアリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレンコポリマー、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリサルホン、ポリアクリルアミド、ポリアミド、塩素化ゴム等の絶縁性樹脂あるいはポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマー等が挙げられる。電荷輸送層は電荷キャリアを輸送できる限界があるので必要以上に膜厚を厚くすることはできないが、3～50μm、好ましくは8～30μmである。塗工によって電荷輸送層を形成する際には、前記電荷発生層の形成に用いたと同様の適当な塗布方法を採用できる。

【0068】電荷発生層と電荷輸送層の積層構造からなる感光層は導電性支持体上に設けられる。導電性支持体としては支持体自体が導電性を有するもの、例えばアルミニウム、アルミニウム合金等の金属や合金が用いられ、その他にアルミニウム、アルミニウム合金、酸化イ

36

ンジウム、酸化スズ、酸化インジウム-酸化スズ合金等を真空蒸着法によって塗膜形成された層を有するプラスチック、導電性粒子(例えばカーボンブラック、銀粒子等)を適当なバインダーと共にプラスチックや前記金属支持体の上に被覆した導電性支持体、導電性粒子をプラスチックや紙に含浸した導電性支持体や導電性ポリマーを有するプラスチック等が用いられる。

【0069】導電性支持体と感光層の間に、バリアー機能と接着機能を有する下引き層を設けることができる。下引き層はカゼイン、ポリビニルアルコール、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリアミド(ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン610、共重合ナイロン、アルコキシメチル化ナイロン等)、ポリウレタン、ゼラチン、酸化アルミニウム等によって形成できる。下引き層の膜厚は0.1～5μm、好ましくは0.5～3μmである。

【0070】また、本発明の電子写真感光体は必要に応じて表面保護層を設けてもよい。

【0071】本発明の電子写真感光体は電子写真複写機に利用するのみならず、レーザービームプリンター、CRTプリンター、LEDプリンター、液晶プリンター、レーザー製版、ファクシミリ等の電子写真応用分野にも広く利用することができる。

【0072】次に、本発明のプロセスカートリッジ並びに電子写真装置について説明する。図10に本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す。図において、1はドラム状の本発明の電子写真感光体であり、軸2を中心に矢印方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体1は回転過程において、一次帯電手段3によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受け、次いで、スリット露光やレーザービーム走査露光等の像露光手段(不図示)からの画像露光4を受ける。こうして感光体1の周面に静電潜像が順次形成されていく。

【0073】形成された静電潜像は、次いで現像手段5によりトナー現像され、現像されたトナー現像像は、不図示の給紙部から感光体1と転写手段6との間に感光体1の回転と同期取りされて給送された転写材7に、転写手段6により順次転写されていく。像転写を受けた転写材7は感光体面から分離されて像定着手段8へ導入されて像定着を受けることにより複写物(コピー)として装置外へプリントアウトされる。像転写後の感光体1の表面は、クリーニング手段9によって転写残りトナーの除去を受けて清浄面化され、更に前露光手段(不図示)からの前露光10により除電処理がされた後、繰り返し画像形成に使用される。なお、一次帯電手段3が帯電ローラー等を用いた接触帯電手段である場合は、前露光は必ずしも必要ではない。

【0074】本発明においては、上述の感光体1、一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9等の構

37

成要素のうち、複数のものをプロセスカートリッジとして一体に結合して構成し、このプロセスカートリッジを複写機やレーザービームプリンター等の電子写真装置本体に対して着脱可能に構成してもよい。例えば一次帯電手段3、現像手段5及びクリーニング手段9の少なくとも1つを感光体1と共に一体に支持してカートリッジ化し、装置本体のレール12等の案内手段を用いて装置本体に着脱可能なプロセスカートリッジ11とすることができる。また、画像露光光4は、電子写真装置が複写機

38

やプリンターである場合には、原稿からの反射光や透過光を用いる、あるいは、センサーで原稿を読み取り、信号化し、この信号に従って行われるレーザービームの走査、LEDアレイの駆動及び液晶シャッターアレイの駆動等により照射される光である。

【0075】次に、実施例と比較例で用いた電荷発生物質について示す。

【0076】実施例で用いた電荷発生物質の結晶形
【表12】

実施例に用いた電荷発生物質の番号と結晶型	
顔料番号	クロロガリウムフタロシアニン及び ヒドロキシガリウムフタロシアニンの結晶型 (CuK α のX線回折におけるブレイク角 $2\theta \pm 0.2^\circ$)
P-1	製造例2 で得られた 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.2° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶
P-2	製造例3 で得られた $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.5° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.7° に強いピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶
P-3	製造例4 で得られた 6.8° 及び 26.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶
P-4	製造例5 で得られた 7.4° 及び 28.2° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶
P-5	製造例6 で得られた 7.5° 、 16.3° 、 24.9° 及び 26.4° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶
P-6	製造例7 で得られた 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有するヒドロキシガリウムフタロシアニン結晶

【0077】比較例で用いた電荷発生物質の結晶形

【表13】

比較例に用いた電荷発生物質の番号と種類	
顔料番号	フタロシアニン化合物の種類と結晶型
Q-1	τ 型無金属フタロシアニン
Q-2	ε 型銅フタロシアニン
Q-3	β 型オキシチタニウムフタロシアニン
Q-4	CuK α のX線回折におけるブレイク角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ の 9.6° と 27.2° にピークを有するオキシチタニウムフタロシアニン

【0078】実施例1

アルミ支持体上に $0.42 \mu\text{m}$ の塩化ビニル・無水マレ

イン酸・酢酸ビニル共重合体よりなる下引き層を形成した。次に、表12に示される顔料番号P-4の結晶型を

持つヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物4部とポリビニルブチラール（ブチラール化度65モル%、平均分子量35000）2部をシクロヘキサノン80部に添加し、ガラスビーズと共にサンドミルで4時間分散し、これに80部の酢酸エチルを加え希釈した分散液を下引き層上に乾燥後の膜厚が0.24 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布し、電荷発生層を形成した。

【0079】次に、電荷輸送物質として例示化合物1を4.5部とビスフェノールZ型ポリカーボネート（粘度平均分子量20000）5部をモノクロロベンゼン38部に溶解し、この液を電荷発生層上に乾燥後の膜厚が23 μ mとなるようにマイヤーバーで塗布し、乾燥して電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成（感光体1）した。

【0080】電荷発生物質として実施例1で用いた顔料番号P-4に代えて、顔料番号P-1の結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンをういた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体（感光体2）を作成した。

【0081】比較例1

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-1を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成（比較感光体1）した。

【0082】比較例2

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-2を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成（比較感光体2）した。

【0083】比較例3

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-3を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成（比較感光体3）した。

【0084】比較例4

電荷発生物質として実施例1における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-4の顔料を用いた他は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成（比較感光体4）した。

【0085】感光体1及び2、比較感光体1～4の電子写真感光体をそれぞれレーザービームプリンター（商品名LB P-SX、キャノン（株）製）の改造機のシリンダーに貼り付けて暗部電位が-700Vになるように帯電設定をし、これに波長780nmのレーザー光を照射して、-700Vの電位を-200Vまで下げるのに必要な光量を測定し感度とした。さらに20 μ J/cm²の光量を照射した場合の電位を残留電位V_rとして測定した。結果を表14に示す。

【0086】

【表14】

試料	初期特性	
	感度 (μ J/cm ²)	残留電位 V _r (-V)
感光体1	0.25	7
感光体2	0.33	2
比較感光体1	2.31	89
比較感光体2	1.62	66
比較感光体3	1.13	70
比較感光体4	0.97	54

【0087】次に、これ等6種類の電子写真感光体をレーザービームプリンター（前出）の改造機のシリンダーに貼り付けて装着し、湿度10%/気温5℃、湿度50%/気温18℃、湿度80%/気温35℃の3環境において、画像テストを行った。条件は次の通りである。暗部電位：-700V、明部電位：-200V、転写電位：+700V、現像極性：負極性、プロセススピード：54mm/sec、現像バイアス：-450V、像露光スキャン方式：イメージスキャン、一次帯電前露光：6.50lux \cdot secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行った。また、連続3000枚の通紙耐久を行って耐久後の暗部電位、明部電位の絶対値の変動量 Δ V_dと Δ V_lを測定した。

【0088】次に、以下のような条件で転写メモリの測定を行った。上記同様の装置を用い、転写電流OFF時の一次帯電電位をV_{d1}、転写電流ON時の一次帯電電位をV_{d2}として、転写メモリ（V_{d1}-V_{d2}）を測定した。

【0089】更に、白色光に対するフォトメモリの測定として、前記のように作成した電子写真感光体を光照射前に上記と同様のプリンターで-700Vに帯電したときの初期電位（V_d）と全面露光後の電位（V_l）を測定し、次に、この電子写真感光体に暗部と明部ができるようにマスキングし、蛍光灯下で3000lux、20分間光照射した後、5分間放置し、初期電位との変化量の絶対値（ Δ V_dと Δ V_l）を測定した。

【0090】連続3000枚の通紙耐久を行って、暗部電位と明部電位の絶対値の変動量 Δ V_dと Δ V_lの値と、転写メモリの値、フォトメモリの値を表15に示す。

【0091】また、感光体1及び2はいずれの環境においても耐久後でも初期と同様の良好な画像が得られたが、比較感光体1、2、3及び4では、いずれの環境においても白地に地カブリを起こしており特に湿度80%/気温35℃において著しく、更に比較感光体4は特に良好ではない画像が得られた。また、比較感光体1、2、3及び4については、地カブリを除くために濃度調節レバーにより調節したところ、黒字部分の濃度が不十

分となった。

【0092】

【表15】

試料	3000枚後の電位変動		フォトメモリー		転写後 Vd1-Vd2 (V)
	ΔV_d (V)	ΔV_l (V)	ΔV_d (V)	ΔV_l (V)	
感光体1	-5	+5	5	1	8
感光体2	-10	0	10	3	10
比較感光体1	-70	+35	62	38	68
比較感光体2	-80	+40	66	40	57
比較感光体3	-75	+45	87	55	52
比較感光体4	-60	+50	105	67	40

【0093】実施例3～25

表12に示した各種結晶型のガリウムフタロシアニン化合物と一般式(1)に示される前記例示の電荷輸送物質を用い、実施例1と同様にして電子写真感光体を作成(感光体3～25)した。

【0094】これ等の感光体を実施例1と同様にしてレーザービームプリンター(前出)の改造機のシリンダーに貼り付けて暗部電位が-700Vになる用に帯電設定をし、これに波長780nmのレーザー光を照射して-700Vの電位を-200Vまで下げるのに必要な光量

$E\Delta 500$ を測定し感度とした。更に、 $20\mu J/cm^2$ の光量を照射した場合の電位を残留電位 V_r として測定した。

【0095】また、これ等の感光体を暗部電位-700V、明部電位-200Vになるように設定した後、連続3000枚の通紙耐久を行って、初期と3000枚後の暗部電位と明部電位の絶対値の変動量 ΔV_d と ΔV_l を測定した。結果を表16に示す。

【0096】

【表16】

実施例	電荷発生物質	電荷輸送物質	$E\Delta 500$ ($\mu J/cm^2$)	V_r (-V)	ΔV_d (V)	ΔV_l (V)
3	P-1	2	0.33	0	-10	+15
4	"	3	0.33	5	-10	+15
5	"	25	0.29	5	-5	+5
6	"	37	0.31	5	-10	+10
7	P-2	5	0.42	10	-5	+15
8	"	22	0.44	10	-5	+15
9	"	47	0.45	10	-15	+15
10	P-3	4	0.42	10	-10	+10
11	"	29	0.48	15	-15	+15
12	"	35	0.44	10	-10	+10
13	P-4	3	0.23	5	-5	+5
14	"	18	0.24	5	0	0
15	"	24	0.32	15	-10	+10
16	"	26	0.21	5	0	+5
17	"	41	0.25	5	-5	+5
18	P-5	11	0.33	10	-15	0
19	"	17	0.36	10	-5	0
20	"	32	0.32	10	-15	+5
21	"	39	0.45	15	-20	+15
22	P-6	6	0.37	10	-10	+10
23	"	13	0.39	10	-5	+10
24	"	30	0.38	10	-5	+15
25	"	46	0.41	15	-5	+10

【0097】更に、フォトメモリーと転写メモリーの測定を実施例1と同様にして行った。結果を表17に示す。

【0098】

【表17】

実施例	電荷発生 物質	電荷輸送 物質	フォトメモリー		転写メモリー Vd1-Vd2 (V)
			ΔV_d (V)	ΔV_l (V)	
3	P-1	2	8	3	12
4	"	3	12	5	13
5	"	25	11	5	10
6	"	37	9	4	10
7	P-2	5	10	4	17
8	"	22	9	3	20
9	"	47	8	4	21
10	P-3	4	10	5	19
11	"	29	15	8	18
12	"	35	11	7	17
13	P-4	3	4	0	8
14	"	18	2	1	8
15	"	24	15	7	6
16	"	26	6	2	9
17	"	41	3	3	10
18	P-5	11	8	4	15
19	"	17	9	5	14
20	"	32	7	5	13
21	"	39	18	9	17
22	P-6	6	6	4	19
23	"	13	8	5	20
24	"	30	12	6	17
25	"	46	11	5	21

【0099】比較例5～20

実施例3で用いた電荷発生物質に代えて、表13で示された各種フタロシアニン化合物を用い、後記表18に示すように電荷輸送物質と組み合わせた他は、実施例3と

同様に電子写真感光体を作成（比較感光体5～20）し、同様に評価した。結果を表18に示す。

【0100】

【表18】

比較例	電荷発生 物質	電荷輸送 物質	E $\Delta 500$ ($\mu J/cm^2$)	V _r (-V)	ΔV_d (V)	ΔV_l (V)
5	Q-1	2	2.82	85	-60	+60
6	"	22	2.76	75	-60	+65
7	"	27	2.93	80	-65	+60
8	"	37	2.89	70	-60	+70
9	Q-2	2	1.96	50	-75	+35
10	"	22	1.82	55	-70	+30
11	"	27	1.80	55	-65	+30
12	"	37	1.78	50	-70	+20
13	Q-3	2	0.95	40	-90	+40
14	"	22	1.07	35	-95	+40
15	"	27	1.11	35	-100	+45
16	"	37	1.06	35	-90	+50
17	Q-4	2	0.71	30	-130	+60
18	"	22	0.68	30	-135	+40
19	"	27	0.80	35	-140	+55
20	"	37	0.77	30	-120	+45

【0101】更に、これ等比較感光体についてもフォトメモリーと転写メモリーの測定を実施例1と同様にして行った。結果を表19に示す。

【0102】

【表19】

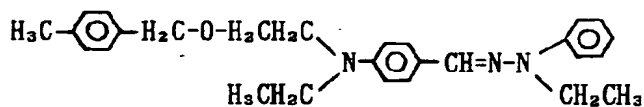
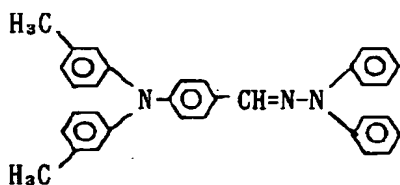
比較例	電荷発生物質	電荷輸送物質	フォトメモリー		転写率- Vd1-Vd2 (V)
			ΔV_d (V)	ΔV_l (V)	
5	Q-1	2	67	32	62
6	"	22	61	30	67
7	"	27	65	28	45
8	"	37	70	25	43
9	Q-2	2	53	26	60
10	"	22	51	20	54
11	"	27	56	30	63
12	"	37	47	29	61
13	Q-3	2	92	48	60
14	"	22	82	43	63
15	"	27	90	49	58
16	"	37	99	48	51
17	Q-4	2	111	55	43
18	"	22	95	53	49
19	"	27	123	69	40
20	"	37	107	68	45

【0103】比較例21～26

実施例1において、電荷輸送物質を下記構造式の化合物H-1～H-6に代えて用いた他は、実施例1と同様にして比較感光体21～26を作成し、同様に評価した。結果を表20に示す。

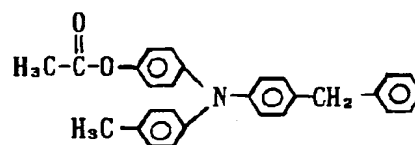
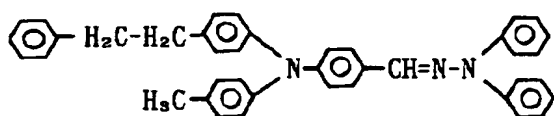
【0104】H-1

【化8】



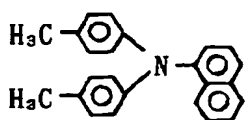
H-3

【化10】



H-4

【化11】

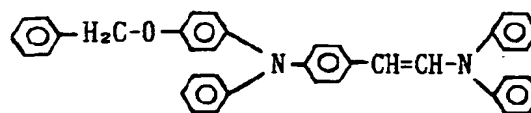


H-5

【化12】

H-6

【化13】



【0105】

【表20】

比較例	電荷発生物質	電荷輸送物質	E Δ 500 (μ J/cm ²)	V _r (-V)	Δ V _d (V)	Δ V _l (V)
21	P-4	H-1	0.67	50	-60	+45
22	"	H-2	1.28	85	-70	+50
23	"	H-3	0.62	65	-55	+45
24	"	H-4	0.83	70	-60	+40
25	"	H-5	0.77	70	-65	+40
26	"	H-6	1.06	80	-75	+35

【0106】更に、これ等比較感光体についてもフォトメモリーと転写メモリーの測定を実施例1と同様にして行った。結果を表21に示す。

【0107】

【表21】

比較例	電荷発生物質	電荷輸送物質	フォトメモリー		転写メモリー V _{d1} -V _{d2} (V)
			Δ V _d (V)	Δ V _l (V)	
21	P-4	H-1	38	22	66
22	"	H-2	41	29	60
23	"	H-3	36	25	56
24	"	H-4	57	33	58
25	"	H-5	60	30	60
26	"	H-6	48	22	61

【0108】表14～21の結果より明らかなように、本発明における電荷発生物質としてのクロロガリウムフタロシアニン化合物及びヒドロキシガリウムフタロシアニン化合物と電荷輸送物質として一般式(1)で示される特定の構造を有するアリールアミンヒドラゾン化合物を組み合わせた本発明の電子写真感光体は、高感度、低残留電位であり、繰り返し使用時における帯電能の低下や感度低下が極めて小さく、安定した特性を有しており、更に、転写メモリーやフォトメモリーが極めて小さく優れた特性を発現することが解る。

【0109】実施例26

厚さ50 μ mのアルミニウムシート支持体上に実施例1と同様に下引き層をバーコートにより形成し、この上に実施例1と同様の電荷輸送層を18 μ mの膜厚で形成した。

【0110】次に、ビスフェノールZ型ポリカーボネート6部をシクロヘキサン66部に溶解し、この溶液を表12に示す顔料番号P-4のヒドロキシガリウムフタロシアニン3.8部を混合し、サンドミルで1時間分散後、ビスフェノールZ型ポリカーボネート5部と実施例1で用いた電荷輸送物質9.5部を溶解し、更にテトラヒドロフラン40部、ジクロロメタン40部を加えて希釈して分散塗料を得た。この塗料をスプレー塗布により、電荷輸送層上に塗布し乾燥して8 μ mの膜厚の電荷発生層を形成し、感光体26を作成した。

【0111】実施例27

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4

に代えて、表12に示される顔料番号P-1の結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンを用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(感光体27)した。

【0112】比較例27

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-1を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体27)した。

【0113】比較例28

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-2を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体28)した。

【0114】比較例29

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4の顔料に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-3の顔料を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体29)した。

【0115】比較例30

電荷発生物質として実施例26における顔料番号P-4の顔料に代えて、表13に示される比較顔料番号Q-4の顔料を用いた他は、実施例26と同様にして電子写真感光体を作成(比較感光体30)した。

【0116】こうして作成した感光体26及び27、比較感光体27～30の電子写真感光体を静電試験装置(商品名EPA-8100、川口電機(株)製)を用い

て評価した。評価は初めに正のコロナ帯電により表面電位が700Vとなるように設定し、次に、モノクロメータにより分光した800nmの単色光により露光して表面電位が200Vまで下がるときの光量を測定して感度とした。結果を表22に示す。

【0117】

【表22】

試料	感度 ($\mu\text{J}/\text{cm}^2$)
感光体26	0.40
感光体27	0.49
比較感光体27	5.66
比較感光体28	4.37
比較感光体29	2.01
比較感光体30	1.83

【0118】実施例28

アルミ支持体上に、N-メトキシメチル化6ナイロン樹脂（重量平均分子量45000）4.2部とアルコール可溶性共重合ナイロン樹脂（重量平均分子量50000）8.8部をメタノール90部に溶解した液をマイヤーバーで塗布し乾燥後の膜厚が0.5 μm の下引き層を形成した。

【0119】次に、電荷発生物質として表12に示す顔料番号P-4を12部、ポリビニルブチラール（ブチラール化率65%、重量平均分子量45000）10部とシクロヘキサノン200部をボールミルで24時間分散を行った。分散液を下引き層上にブレードコーティングにより塗布し、乾燥後の膜厚が0.22 μm の電荷発生層を形成した。

【0120】次に、電荷輸送物質として例示化合物3を6部と例示化合物30を3.5部とビスフェノールZ型ポリカーボネート（重量平均分子量40000）10部をモノクロロベンゼン70部に溶解し、この液を電荷発生層上にブレードコーティングにより塗布し、乾燥後の膜厚が20 μm の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作成（感光体28）した。

【0121】感光体28に-5KVのコロナ放電を行った。このときの表面電位（初期電位V0）を測定した。更にこの感光体を1秒間暗所に放置したときの表面電位を測定した。感度は暗減衰した後の電位V1を1/6に減衰するのに要する露光量（ $E1/6: \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ）を測定することによって評価した。この際光源としてインジウム/ガリウム/アルミニウム/リンの四元系半導体レーザー（出力：5mW、発振波長680nm）を用いた。結果を示す。

V0：-700V、V1：-695V、 $E1/6: 0.34 \mu\text{J}/\text{cm}^2$

【0122】次に、同上の半導体レーザーを備えた反転

現像方式のレーザービームプリンター（前出）に感光体28を取り付けて、実際の画像形成テストを行った。条件は下記の通りとした。一次帯電の表面電位：-700V、像露光の表面電位：-150V転写電位+700V、現像極性：負極性、プロセススピード：50mm/sec、現像条件（現像バイアス）：-450V、像露光スキャン方式：イメージスキャン、一次帯電前露光：50lux/secの赤色全面露光、画像形成はレーザービームを文字信号及び画像信号に従ってラインスキャンして行ったが、文字、画像共に良好なプリントが得られた。更に連続5000枚の画出しを行ったが、初期から5000枚まで安定したプリントが得られた。

【0123】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、レーザーダイオードの発振波長のような長波長領域で高い感度と低残留電位を示し、繰り返し使用や環境の変動によらず、安定して優れた電位特性を示し、更に、転写メモリーやフォトメモリーが極めて小さく、かぶり等の画像欠陥のない良好な画質を与えるという顕著な効果を奏する。また、プロセスカートリッジ並びに電子写真装置においても同様に顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図（KBr錠剤法）である。

【図2】製造例1で得られたクロロガリウムフタロシアニンの粉末X線回折図である。

【図3】製造例2で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が7.4°、16.6°

、25.5°及び28.2°に強いピークを有する結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図4】製造例3で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が8.7~9.2°、17.5°、24.0°、27.4°及び28.7°に強いピークを有する結晶型を持つクロロガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図5】製造例4で得られたヒドロキシガリウムフタロシアニンの赤外吸収スペクトル図（KBr錠剤法）である。

【図6】製造例4で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が6.8°及び26.2°に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図7】製造例5で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が7.4°及び28.2°に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図8】製造例6で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が7.5°、16.3°、24.9°及び26.4°に強いピークを有する結晶型

51

を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図9】製造例7で得られたCuK α のX線回折におけるブラッグ角 $2\theta \pm 0.2^\circ$ が 6.9° 、 13.3° 、 16.5° 及び 26.7° に強いピークを有する結晶型を持つヒドロキシガリウムフタロシアニンのX線回折図である。

【図10】本発明の電子写真感光体を有するプロセスカートリッジを有する電子写真装置の概略構成を示す図である。

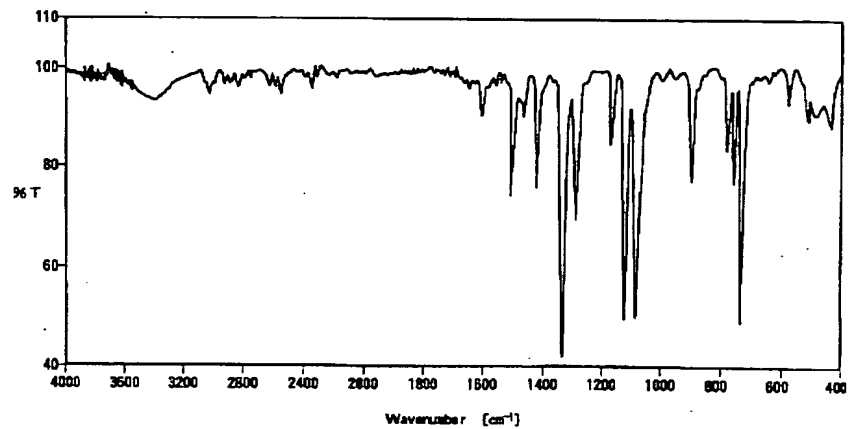
【符号の説明】

1 本発明の電子写真感光体

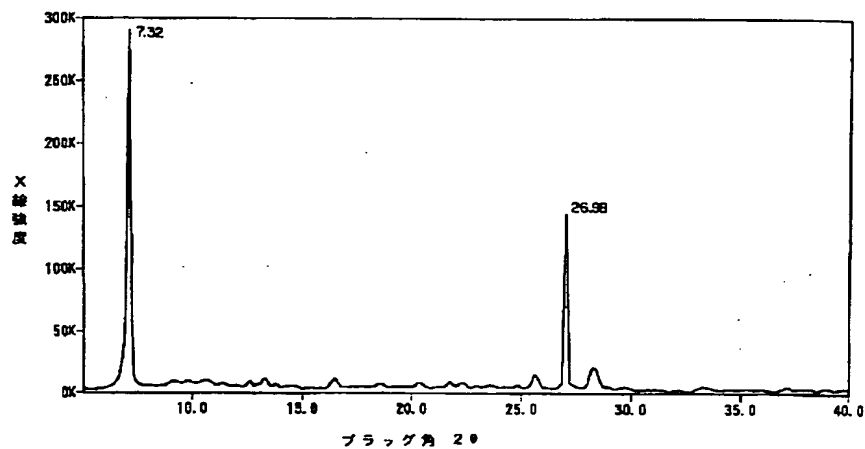
52

- 2 軸
- 3 一次帯電手段
- 4 画像露光光
- 5 現像手段
- 6 転写手段
- 7 転写材
- 8 像定着手段
- 9 クリーニング手段
- 10 前露光光
- 11 プロセスカートリッジ
- 12 レール

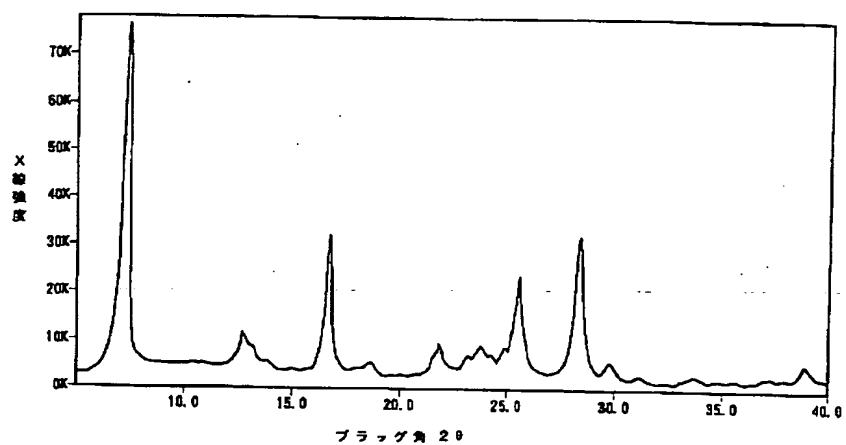
【図1】



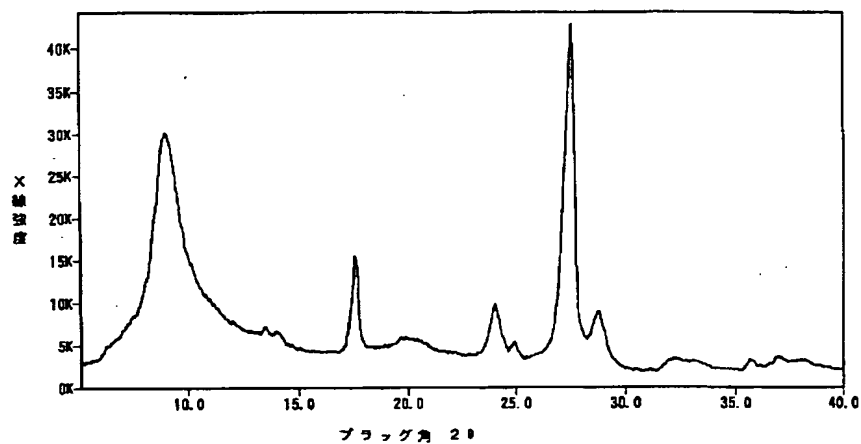
【図2】



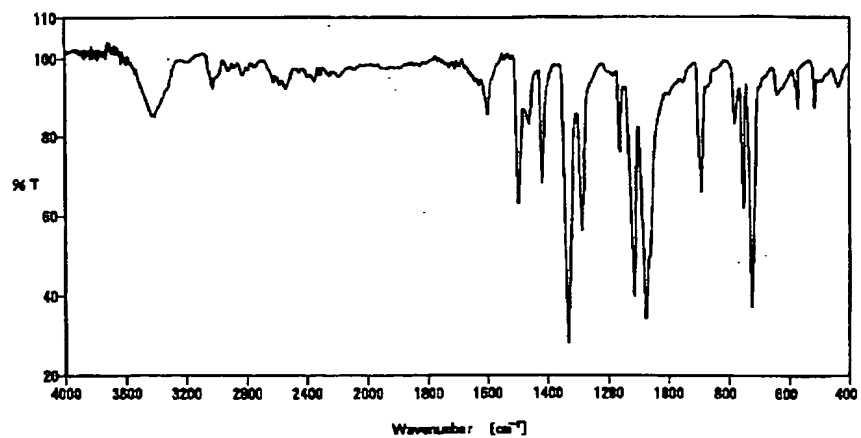
【図 3】



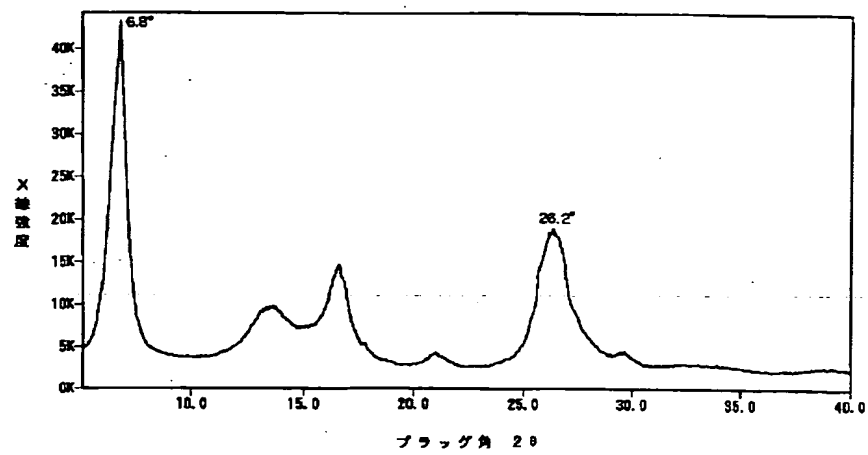
【図 4】



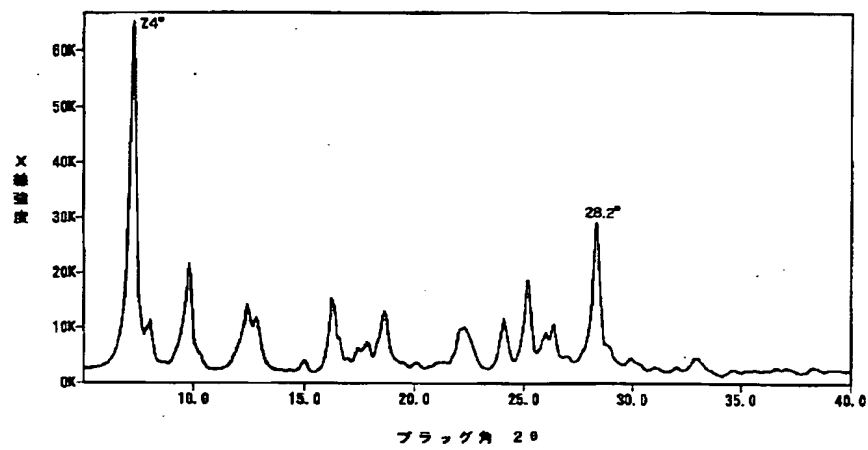
【図 5】



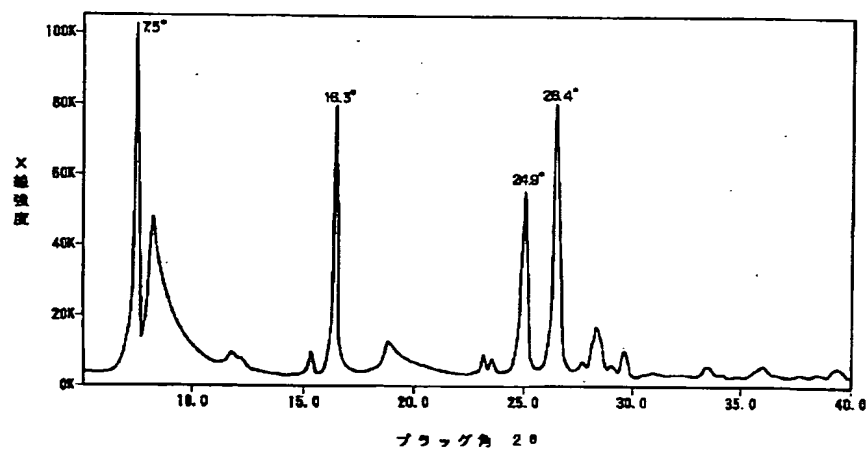
【図6】



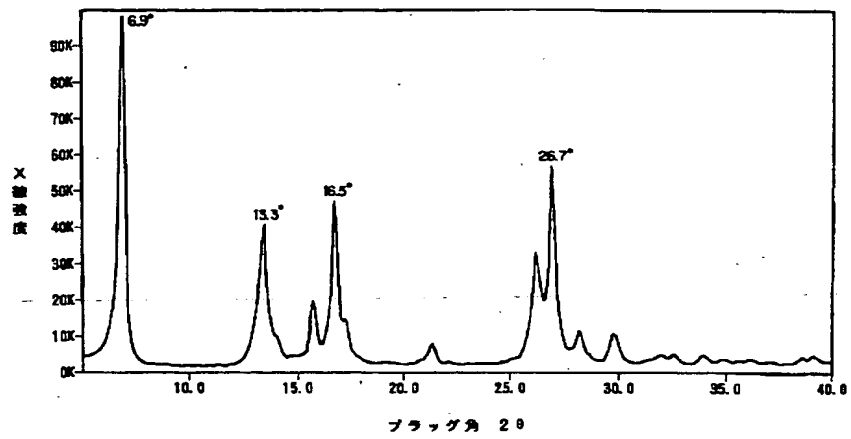
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

